

POWDERY MATERIAL FOR THERMAL-SPRAYING EXCELLENT IN MOLTEN METALLIC PROPERTY AND THERMAL-SPRAYING FILM

Patent number: JP4358055
Publication date: 1992-12-11
Inventor: HARADA YOSHIO; others: 02
Applicant: TOCALO CO LTD
Classification:
- **international:** C23C4/10; C04B41/88; C22C29/06; C22C29/14; C23C10/48; C23C24/04
- **european:**
Application number: JP19910222425 19910808
Priority number(s):

Abstract of JP4358055

PURPOSE:To provide powdery material for thermal-spraying advantageously suitable for the formation of the thermal-spraying film excellent in durability to a molten metal like molten zinc, etc., and its thermal-spraying film.
CONSTITUTION:To the powdery material for non-oxide based ceramic thermal-spraying or the powdery material for cermet thermal-spraying incorporating it as a main component and mixing the other metal, aluminum or zinc-aluminum alloy is added. In the thermal-spraying film formed by using the above-mentioned material for thermal-spraying adding the aluminum or zinc-aluminum alloy, for example, diffusion speed of zinc in the molten zinc is extremely reduced with the aluminum alloy on the film surface layer and service life in the molten zinc can be prolonged.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-358055

(43) 公開日 平成4年(1992)12月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 4/10		6919-4K		
C 0 4 B 41/88	T	8821-4G		
C 2 2 C 29/06		7217-4K		
29/14		7217-4K		
C 2 3 C 10/48		8116-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-222425	(71) 出願人	000109875 トーカロ株式会社 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号
(22) 出願日	平成3年(1991)8月8日	(72) 発明者	原田 良夫 兵庫県明石市大久保町高丘1丁目8番地18号
(31) 優先権主張番号	特願平3-37857	(72) 発明者	谷 和美 兵庫県西宮市大社町3丁目53番201号
(32) 優先日	平3(1991)2月8日	(72) 発明者	小林 圭史 兵庫県揖保郡新宮町栗町557番地の5
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小川 順三 (外1名)

(54) 【発明の名称】 耐熔融金属性に優れる溶射用粉末材料および溶射皮膜

(57) 【要約】

【目的】 熔融亜鉛などの熔融金属に対する耐久性に優れる溶射皮膜の形成に有利に適合する溶射用粉末材料およびその溶射皮膜を提供する。

【構成】 非酸化物系セラミックス溶射用粉末材料、またはこれを主成分として他に金属を混合してなるサーメット溶射用粉末材料に、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を添加する。このアルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を添加した上記溶射用材料を用いて形成した溶射皮膜は、膜表層のアルミニウム合金により、例えば熔融亜鉛中における亜鉛の拡散速度を極端に低下することができ、熔融亜鉛中での使用寿命を延長できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非酸化物系セラミックスまたは非酸化物系サーメットからなるマトリックス中に、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金のいずれか1つを添加分散させたことを特徴とする耐溶融金属性に優れる溶射用粉末材料。

【請求項2】 アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金の添加量は、マトリックス 100重量部に対してアルミニウム量が、0.1～20重量部となる範囲である請求項1に記載の溶射用粉末材料。

【請求項3】 マトリックスを構成する非酸化物系セラミックスは、WC、Cr₃C₂、TiC、W₂TiC₂、B₄C、NbC およびZrCのうちから選ばれるいずれか1種以上からなる炭化物、TiB₂、CrB₂またはZrB₂のうちから選ばれるいずれか1種以上からなる硼化物である請求項1または2に記載の溶射用粉末材料。

【請求項4】 非酸化物系サーメットは、炭化物または硼化物に対し、Co、NiおよびCrの1種または2種以上を混合してなる請求項1に記載の溶射用粉末材料。

【請求項5】 溶融金属の接触下で使用される基材表面に、請求項1～4のいずれか1つに記載の溶射用粉末材料を、溶射被覆して形成される耐溶融金属性に優れる溶射皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、溶融金属、例えば溶融亜鉛や溶融亜鉛-アルミニウムに対する耐久性、すなわち耐溶融金属性が要求される溶融めっき装置やその部品、すなわち浴用部材の表面に施す被膜の材料として有利に適合する溶射用粉末材料と、この材料を溶射して得られる溶射皮膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】さて、自動車用鋼板や土木、建築用鋼材、あるいは家電装置などの耐熱、耐食材として用いられている溶融亜鉛めっき鋼板などは、大部分、図1に示すような連続溶融亜鉛めっき処理によって製造されている。この溶融亜鉛めっき処理装置には、めっき浴1中に浸漬されるシンクロール2、めっき浴中の表面近傍に配設されるサポートロール3およびこれらのロールを通過した後のめっき鋼板4を案内するガイドロール5、鋼板に付着した過剰の亜鉛を窒素ガスで吹き飛ばすための噴射ノズル6などが配設されている。前記浴用部材というのは、めっき浴中に浸漬されるか、溶融亜鉛が飛散付着しやすい箇所に設置してあり、また溶融亜鉛が付着した高温の鋼板と接触するように使われるので、(1)溶融亜鉛による侵食が起こり難いこと、(2)通板材(鋼板)と接触しても摩耗ににくいこと、(3)付着した溶融亜鉛の剥離ならびに保守点検が容易なこと、(4)ロールとしての寿命が長く低コストであること、そして、(5)高温の溶融亜鉛浴中に浸漬した際の熱衝撃によく耐えること、

などの性能が要求される。

【0003】ところで、従来使用されているめっき浴用ロールや軸受構成部品、例えばブッシュ、ベアリング、カラー、エンドボールなどの部品としては、(1)表面にJIS H8303 (1976)制定のCo基自溶合金を溶射したもの、(2)特開昭61-117260号公報に開示のような、ZrO₂とAl₂O₃からなるセラミックス皮膜を溶射形成したもの、(3)特公昭58-37386号公報に開示のように、WC、Cr₃C₂、TiCの一種または二種以上に対し、Ni、Siの如き熱間耐食性金属またはこれらの酸化物を共存させてなる0.1～2.4 mm厚さの皮膜を主として溶射法によって形成したもの、などがある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】前述の例示から判るように、従来の溶融亜鉛めっき浴用部品の溶射皮膜についての研究課題というのは、①耐溶融亜鉛性皮膜材料の選定、②皮膜の密着性向上、③皮膜の緻密性向上、④皮膜表面粗さの制御などの皮膜自身の特性が主体であり、それぞれに改善の効果があつた。しかしながら、昨今の溶融亜鉛めっき鋼板の需要拡大に伴って、めっきプラントの稼働率の向上およびめっき鋼板の品質向上に対する要求は極めて強くなり、耐溶融亜鉛性により優れた皮膜とこの皮膜を施した製品の開発が望まれている。そこでこの発明は、耐溶融金属性に優れた皮膜を溶射によって形成する際に有利に適合する溶射用粉末材料を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々の研究を行った結果、溶融亜鉛めっき浴中に浸漬した溶射皮膜の寿命は、皮膜中へ拡散浸透してくる溶融亜鉛の拡散速度に支配されること、および溶融亜鉛中に微量のアルミニウムを添加すると、亜鉛の拡散速度を甚だしく低下させ得ることを見出した。さらにこのようなアルミニウムを添加した亜鉛浴中に浸漬した溶射皮膜の表面を調査したところ、浴中のアルミニウムが選択的に吸着され、その含有量は浴中の数倍から数百倍に達し、皮膜表層のアルミニウム合金が亜鉛の皮膜中拡散速度を甚だしく遅らせていることも確認した。

【0006】この発明は、上記の知見に基づいてなされたもので、溶射用材料、例えば非酸化物セラミックスや非酸化物系サーメットをマトリックスとしてその中に、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を含有させることによって、この材料を溶射して得られる皮膜は、優れた耐溶融亜鉛性を発揮することに着目したものである。すなわちこの発明は、非酸化物系セラミックスまたは同系のサーメットのいずれかで構成されるマトリックス中に、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金のいずれかを添加し分散させたことを特徴とする耐溶融金属性に優れる溶射用粉末材料、およびこの材料を溶射して形成される溶射皮膜である。

【0007】

【作用】この発明における溶射用材料は、非酸化物系セラミックスまたはこれを主成分とするサーメットをマトリックスとし、このマトリックスの中に所定量のアルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金の形態をとるアルミニウムを添加したことを特徴とする。まず、本発明溶射材料においてマトリックスを構成成分として、非酸化物系セラミックスまたは同系のサーメットを用いる理由は、酸化物系セラミックスについては金属との“なじみ”が悪いためである。すなわち、酸化物系セラミックスはアルミニウム添加の効果に乏しく、また金属系溶射用材料はアルミニウム添加の効果が認められるものの、溶射皮膜として熔融亜鉛中で使用すると、亜鉛浴中へのアルミニウムの溶出現象によって、熔融亜鉛中のアルミニウムの量の制御が困難となるほか、亜鉛浴中に浮遊する亜鉛-鉄合金（通称ドロス）が皮膜に付着し、これがめっき鋼板の品質を低下させる原因となる。

【0008】上記非酸化物系セラミックスとしては、 Cr_2S_3 、 TiC 、 ZrC 、 WC 、 WTiC_2 、 BaC および NbC の如き炭化物または CrB_2 、 TiB_2 および ZrB_2 の如き硼化物などが有利に適合し、またそのサーメットとしては、前記炭化物、硼化物に Co 、 Ni および Ni-Cr などのものが用いられる。

【0009】また、上記の非酸化物系セラミックスやこれを主成分とするサーメットに、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を添加する方法は、次の種々の手法がある。すなわち、

(1) ハロゲン化アルミニウムまたはハロゲン化アルミニウムとハロゲン化亜鉛が混合した高温蒸気中に非酸化物系セラミックス粉末を曝露することによって、アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を粉末表面に析出させる（CVD法）。

(2) アルミニウム粉末または亜鉛-アルミニウム合金粉末と酸化アルミニウムおよびハロゲン化合物などから構成される粉末中にセラミックス粉末を混合し、高温状態に保持した後、冷却し溶射用粉末を分別する（バックセメンテーション法）。

(3) アルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を電子ビームで蒸気化し、非酸化物系セラミックス粉末をこの環境に曝すことによって、粒子の表面にアルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金を蒸着させる（PVD法）。

(4) 非酸化物系セラミックスまたはサーメット粉末にアルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金粉末を加え、必要に応じ高分子バインダーを加えた後、これを攪拌して両者を機械的に結合させる（混合攪拌法）。

(5) 上記(4)の工程後、高温で加熱し、必要に応じ粉碎し溶射に適した粒度に調整する（混合加熱法、混合加熱粉碎法）。

【0010】以上のような方法によって調整した溶射粉

末材料を用いて、溶射法によって鋼部品表面に皮膜を形成すると、その皮膜はアルミニウムを含む非酸化物系セラミックスまたは非酸化物サーメットの皮膜となる。含アルミニウム溶射皮膜を熔融亜鉛中に浸漬させると、皮膜最上層部のアルミニウムは直ちに熔融亜鉛と反応し、一部は亜鉛浴中へ拡散して消耗するが、皮膜中の大部分のアルミニウムは侵入してきた亜鉛と合金化し、そのまま残留する。この合金の組成は、アルミニウム含有量が非常に多い亜鉛合金であるため、めっき浴の稼働温度（通常 470~480℃）よりはるかに高い融点を有することから、固体として存在し得る。そして、この高アルミニウム亜鉛合金が形成された皮膜中では、亜鉛の拡散速度が極端に低下するため、熔融亜鉛中における使用寿命は著しく延長されることとなる。

【0011】ここで、上記マトリックス中に添加して用いるアルミニウムまたは亜鉛-アルミニウム合金の量は、Al添加量によって決まる。すなわち、合金の場合であっても、マトリックス 100重量部に対し、添加するアルミニウムの量が、0.1~20重量部となるように、Alもしくはその合金を添加する。この添加量は1%以上で効果が顕著となり、マトリックス 100重量部に対し20重量部まで効果が持続する。しかし、これ以上のアルミニウム含有量では亜鉛浴中への溶出量が多くなり、亜鉛浴の濃度管理が困難となる。従って、マトリックス 100重量部に対するアルミニウムの添加量は 0.1~20重量部となる範囲で、アルミニウムもしくはその合金を添加する。このようにアルミニウム含有量が少なくとも亜鉛の侵入速度を抑制し得るのは、皮膜を構成する粒子の粒界にのみアルミニウムが存在すれば効果が得られるほか、非酸化物系セラミックスそのものも耐熔融亜鉛性に優れているため、この種皮膜の致命的欠陥となる貫通孔の発生を溶射用材料中の軟質なアルミニウムが防止する機能を発揮するからである。

【0012】なお、亜鉛-アルミニウム合金を添加した溶射材料で形成された溶射皮膜では、すでに亜鉛-アルミニウム合金が皮膜内に存在する状態となっている。したがって、この皮膜を熔融亜鉛浴中へ浸漬すると、アルミニウムのみを添加した皮膜と同様な効果を発揮する。ただ、亜鉛-アルミニウム合金中のアルミニウム含有量は、高いほど良好な耐熔融亜鉛侵食性を発揮するが、少量でも例えばAl(3%)-Zn(97%)の合金を、WC(88%)-Co(12%)組成のサーメット 100重量部に対し10重量部添加した皮膜を 0.1%のアルミニウムを含む亜鉛浴中に浸漬すると、合金を添加しない皮膜と比べ亜鉛の侵入速度を20%前後に抑制できる。

【0013】本発明者らの知見によれば、亜鉛-アルミニウム合金を添加する場合でも、合金中に占めるアルミニウム含有量が非酸化物セラミックスまたは非酸化物系サーメット100重量部に対し 0.1~20重量部の範囲であれば、十分な効果を発揮する。

【0014】なお、添加するアルミニウムの純度は、JIS H2102(1968)に規定のアルミニウム地金の品位であれば特に問題はなく、また非酸化物系セラミックスに含まれている不純物の種類や量についても、現状の市販品に含まれている程度、例えばWCについては遊離炭素3～8%、Fe0.1～5%の範囲であれば使用することができ、これらの条件はこの発明で所期した目的に影響を与えるものでない。

【0015】一方、本発明の溶射用粉末材料の粒度も、従前の溶射用材料同様、5～10 μ m程度のものが使用できるが、好ましくは5～40 μ mのものが最適である。さらに本発明の溶射用粉末材料は、大気プラズマ溶射、実質的に酸素を含まない環境で施工可能な減圧プラズマ溶射をはじめ、可燃ガスを熱源とする各種フレーム溶射、爆発溶射などすべての溶射法に適用することができる。

【0016】

* 【実施例】

実施例1

サーメットとアルミニウムとを混合攪拌後に680℃で2時間加熱して得た溶射用材料を用いて、構造用鋼棒（直径12×長さ200mm）に高速ガス炎溶射法によって厚さ100 μ mの皮膜を形成した後、480℃に保持した亜鉛浴中に10日間浸漬し、その後、鋼棒を浴から引き上げて外観変化を観察した後、溶射皮膜を切断し、X線マイクロアナライザーによって、皮膜への亜鉛の侵入状況を観察した。なお、比較材として、炭化物サーメット材料、自溶合金（JIS 8303 MSFCo1）およびAl₂O₃の溶射用材料をそれぞれ用いて、100 μ m厚の溶射皮膜を同様に形成し、上記の試験を行った。この試験結果を、各溶射用材料の成分組成と併せて表1に示す。

【0017】

【表1】

No	溶射用材料成分組成	皮膜の評価結果		備考
		亜鉛の侵入深さ (μ m)	外観変化	
1	WC(94)-Co(6)+3Al	5以下	異常なし	適合例
2	WC(88)-Co(12)+8Al	8以下	異常なし	
3	WC(83)-Co(17)+10Al	10以下	異常なし	
4	WTiC ₂ (85)-Ni(10)-Co(5)+10Al	6以下	異常なし	
5	WC(63)-Cr ₃ C ₂ (20)-Co(17)+8Al	5以下	異常なし	
6	WC(94)-Co(6)	皮膜貫通	異常なし	比較例
7	WC(88)-Co(12)	皮膜貫通	異常なし	
8	WC(83)-Co(17)	皮膜貫通	異常なし	
9	WTiC ₂ (85)-Ni(10)-Co(5)	皮膜貫通	異常なし	
10	WC(63)-Cr ₃ C ₂ (20)-Co(17)	皮膜貫通	異常なし	
11	自溶合金(MFSCo1)	皮膜貫通	局部破壊	
12	Al ₂ O ₃ (100)	皮膜貫通	局部破壊	

(備考) Alの添加量はサーメットを100重量部としたときの外枠量の数字である。

【0018】なお、同表中の溶射用材料成分組成の欄の数字は重量部の表示で、例えばNo.1はWC:94%およびCo:6%のサーメット100重量部に対し3重量部の割合でアルミニウムを添加した組成の溶射用材料を示し、これは以下の表においても同様である。

【0019】表1から明らかなように、比較例のAlを含まない溶射用材料を用いて形成した皮膜(No.6～10)では、溶融亜鉛の侵食による破壊は認められないものの、

皮膜に侵入した亜鉛は完全に皮膜を貫通し、その先端は母材の表面に達していた。また、自溶合金皮膜(No.11)は局部的に溶融亜鉛による侵食を受けて母材が露出し、母材成分と亜鉛の反応生成物(Fe-Zn合金)が成長し、これに亜鉛がさらに付着し、コブ状を呈していた。さらにAl₂O₃皮膜(No.12)もその皮膜の貫通気孔部から亜鉛が侵入し母材が侵食されると共に、Al₂O₃皮膜の局部剥離が認められた。これに対し、この発明に従う溶射用材

料を用いて形成した皮膜は、いずれも亜鉛の侵入は表面層から10 μ m程度に抑制され、外観的にも全く異常は認められず、健全な状態を維持していた。

【0020】実施例2

WC:88%およびCo:12%の組成のサーメット粉末を、Al粉末、Al₂O₃粉末およびNH₄Clの混合物とよく混合し、次いでアルゴンガス雰囲気中で700℃、2時間加熱した後冷却して得た混合物中から、WC-Co(比重約14.5)とAlおよびAl₂O₃それぞれの比重差を利用して溶射用材料を分別した。このような処理を施したWC-Coの粉末は、その表面にAlが拡散被覆しており、この粉末を用いて高速ガス炎溶射法によってSS41の丸棒(直径12×長さ200*

*mm)を母材として100 μ m厚さの皮膜を形成した。その後この試験片を熔融Zn-Al合金浴中に20日間浸漬して引き上げ、溶射皮膜の外観変化を観察するとともに、皮膜を切断し、X線マイクロアナライザーによって皮膜中への亜鉛の拡散浸透深さを観察した。また、比較材として、無処理のWC(88%)-Co(12%)粉末、自溶合金(MFSCo1)およびAl₂O₃の各溶射用材料を用いて得た溶射皮膜についても同様の試験を行った。この試験結果を表2に示す。

【0021】

【表2】

No	溶射材料	Zn-Al合金 のAl量 (%)	浸漬温度 (℃)	皮膜の評価結果		備考
				亜鉛の侵入深さ (μ m)	外観変化	
1	Al拡散処理した WC(88)-Co(12)粉末	0.1	480	5以下	異常なし	適合例
2		1.0	480	6以下	異常なし	
3		5.0	490	6以下	異常なし	
4		10	510	8以下	異常なし	
5		20	530	12以下	異常なし	
6		65	590	25以下	異常なし	
7	WC(88)-Co(12)粉末	5.0	490	30以上	異常なし	比較例
8		10	510	40以上	異常なし	
9		65	590	皮膜貫通	局部剥離	
10	自溶合金 (MFSCo1)	1.0	480	皮膜貫通	破壊大	
11		5.0	500	皮膜貫通	破壊大	
12	Al ₂ O ₃ (100)	65	590	皮膜貫通	破壊大	

(*) サーメット 100重量部に対する外棒のAl含有量(重量部表示)を示す。

【0022】同表から明らかなように、自溶合金(No.10, 11)およびAl₂O₃を用いて形成した溶射皮膜(No.12)はいずれも熔融金属による皮膜の破壊が激しく、耐熔融合金性に乏しいことが判明した。また、WC(88)-Co(12)粉末を用いて形成した溶射皮膜は、耐熔融合金性は比較的良好であったが、特にNo.9の皮膜は高温の熔融合金浴から引き上げて冷却する際、皮膜に局部剥離が発生した。これに対し、この発明に従う溶射用材料を用いて形成した皮膜は、いずれの熔融合金中でも健全な状態を示し、また熔融亜鉛の侵入も軽微であった。

【0023】実施例3

ZrB₂, Cr₃C₂ およびCr₃C₂(75)-Ni(20)-Cr(5)にそれぞれAl粉末を3%となるように添加してよく攪拌した後、アルゴンガス雰囲気中で700℃、2時間加熱したものを溶射用材料として使い、プラズマ溶射法によって実施例1と同じ鋼棒に100 μ m厚の皮膜を形成した後、480℃の熔融亜鉛浴中に20日間浸漬した。その後、これら

の鋼棒を熔融亜鉛浴中から引き上げ、それぞれの皮膜の外観変化および皮膜断面の亜鉛の侵入状況を調査した結果、何れの皮膜も健全な外観を維持すると共に、皮膜内部への亜鉛の侵入はすべて5 μ m以下にとどまっており、優れた耐熔融亜鉛性が認められた。

【0024】実施例4

図1に示した連続熔融亜鉛めっき装置のシンクロール(材質 JIS G3445(1983)STKM13A)に、この発明に従う溶射用材料を用いて高速ガス炎溶射法によって150 μ m厚の皮膜を形成した。その後、これらの溶射皮膜を形成したロール類を用いて、470~480℃に維持した熔融亜鉛(JIS H2107(1957)に規定の蒸留亜鉛特殊相当)めっき装置を稼動し、巾900mm、厚さ0.22mmの鋼板を連続的にめっき処理した。

【0025】なお、溶射熔融亜鉛材料粉末は次に示す組成および処理品である。

(1) WC(88%)-Co(12%)のサーメット 100重量部にAl粉末

を2重量部添加し、アルゴンガス雰囲気中で700℃、2時間加熱したもの

(2) WTiC_2 (80%) - Co (10%) のサーメット 100重量部に3重量部のAl粉末を高分子バインダーを用いて付着させたもの

(3) Cr_3C_2 セラミックス 100重量部にAl粉末を2重量部添加し、アルゴンガス雰囲気中で700℃、2時間加熱したもの

(4) ZrB_2 セラミックス 100重量部に1重量部のAl粉末を*

*高分子バインダーを用いて付着させたもの

【0026】また、比較のため、Alを添加しない上記の(1)～(4)の材料を用いて同様に150 μm 厚の溶射皮膜を形成したロールを用いた同様の処理も行った。

【0027】上記の処理を連続1週間運転させた後、浸漬ロールを引き上げて皮膜の外観変化を観察する操作を5回繰返した結果を、表3に示す。

【表3】

No	溶射材料	浸漬回数 (注)					備考
		1	2	3	4	5	
1	$\text{WC (88) - Co (12) + Al (2)}$	0	0	0	0	0	適合例
2	$\text{HTiC}_2 (80) - \text{Co (10) + Al (3)}$	0	0	0	0	1	
3	$\text{Cr}_3\text{C}_2 (100) + \text{Al (2)}$	0	0	0	1	1	
4	$\text{ZrB}_2 (100) + \text{Al (1)}$	0	0	0	0	2	
5	WC (88) - Co (12)	0	0	5	10	15	比較例
6	$\text{HTiC}_2 (80) - \text{Co (10)}$	1	5	8	15	20	
7	$\text{Cr}_3\text{C}_2 (100)$	2	5	12	20	25	
8	$\text{ZrB}_2 (100)$	1	3	10	15	20	

(注) 浸漬回数(注)の数字は、皮膜の表面積1 m^2 当りの欠陥箇所を示す。

Alの添加量は、サーメットを100重量部としたときの外枠の重量部の数字である。

【0028】同表から明らかなように、比較ロールの皮膜 (No. 5～8) は、亜鉛による顕著な侵食は認められなかったが、高温の熔融亜鉛中から引き上げられた際に発生する熱衝撃およびその逆に浴中へ浸漬される際の熱衝撃を受け、皮膜に局所的な剥離現象が認められ、これに対しこの発明に従うAlを含む溶射用材料を用いて形成した皮膜は、いずれも亜鉛による侵食に耐えるとともに、局部剥離現象も殆ど認められず、健全状態を維持しており、硬質、脆弱な炭化物、硼化物粒子と共存するAlが、皮膜に靱性を付与し熱衝撃に対しても優れた性能を発揮することが確かめられた。

【0029】実施例5

本実施例では、アルミニウム含有量の異なる亜鉛-アルミニウム合金粉末を非酸化物サーメットに添加し、250～300℃のアルゴンガス雰囲気中で機械的によく混合した後、比重差を利用して過剰の亜鉛-アルミニウム合金粉末を除去した。これらの粉末を分析したところ、アルミニウムの含有量は3～20wt%の範囲でばらついていた。

【0030】このようにして製造した溶射材料を用い、高速ガス炎溶射法によって、SS41の丸棒 (直径12×長さ200mm) 上に厚さ150 μm の皮膜を形成した。その後、こ

の試験片を480℃の亜鉛浴 (0.1wt%アルミニウムを含む) 中に30日間浸漬したが、この間、12時間ごとに試験片を亜鉛浴中から引き出し、これに圧縮空気を吹きつけて室温まで冷却し、再び浴中に浸漬する操作を繰返す熱衝撃を与えた。なお、比較材として、亜鉛-アルミニウム合金を含まないサーメット材料の溶射皮膜、自溶合金皮膜 (MSFC01) および Al_2O_3 溶射皮膜を用いた。表4はこの結果を示したものである。

【0031】比較例の溶射皮膜 (No. 8～14) は、熱衝撃によって皮膜が局所的に微小剥離したり、破壊した。また、自溶合金皮膜 (No. 15) は、皮膜が亜鉛によって貫通され、母材成分 (Fe) が浴成分のZnと合金反応を行い、多量のFe-Zn合金が皮膜上に付着していた。 Al_2O_3 皮膜は大部分が破壊、脱落し、母材が激しく亜鉛によって侵食されていた。これに対し、本発明の皮膜は、いずれも健全な状態を示し、また微小な局部剥離が発生したのもでも、単位浸漬面積当たり1個以下/ cm^2 であり、熱衝撃が負荷されるような条件下でも、優れた耐熔融亜鉛性を示すことが認められた。

【0032】

【表4】

No	溶 射 材 料	30日間浸漬後の溶射皮膜の外観					備 考
		添加したAl-Zn合金のAl量					
		3	10	30	50	80	
1	WC(88)-Co(12)	○	○	◎	◎	◎	適 合 例
2	Cr ₃ C ₂ (90) -Cr(10)	○	○	○	○	◎	
3	TiB ₂ (90) -Cr(10)	○	○	○	○	◎	
4	TiB ₂ (92) -Co(8)	○	○	○	○	◎	
5	CrB ₂ (95) -Cr(5)	○	○	○	○	◎	
6	ZrB ₂ (90) -Cr(10)	○	○	○	◎	◎	
7	ZrB ₂ (85) -Co(8) -Cr(7)	○	○	○	◎	◎	
8	WC(88) -Co(12)	●					比 較 例
9	Cr ₃ C ₂ (90) -Cr(10)	⊗					
10	TiB ₂ (90) -Cr(10)	⊗					
11	TiB ₂ (92) -Co(8)	⊗					
12	CrB ₂ (95) -Cr(5)	⊗					
13	ZrB ₂ (90) -Cr(10)	⊗					
14	ZrB ₂ (85) -Co(8) -Cr(7)	●					
15	自溶合金 (NSFCo1)	×					
16	Al ₂ O ₃	×					

<備考> (1) 溶射材料の () 内の数値は、重量%を示す。

Alの添加量は、サーメットを 100重量部としたときの外枠の重量部の数字である。

(2) 溶射皮膜の外観欄

◎健全 ○局部剝離の発生率 (1個以下/cm²)

●局部剝離の発生率 (1個～5個/cm²)

⊗局部的に皮膜破壊

×大部分の皮膜破壊

【0033】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、この発明に従うAlまたはAl-Zn合金を添加した溶射用粉末材料を用いて形成した皮膜は、熔融亜鉛および熔融亜鉛-アルミニウム合金浴中において優れた耐熔融金属性と熱衝撃性を発揮し、従って、熔融めっき鋼板の長期連続運転が可能となり、設備の保守点検費の節減および生産コストの低減が期待できる。また、この溶射用材料によって得られる溶射皮膜のロール材質の保護作用によって、熔融金属中への母材成分の溶出とそれによる汚染が抑制されるため、熔融金属成分の組成が安定し品質のよ

いめっき鋼板を安定した状態で生産できる。

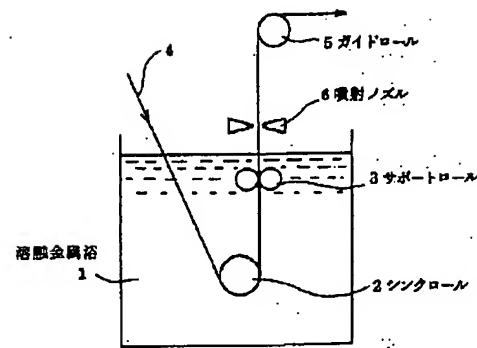
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は熔融亜鉛めっき浴槽およびこれに付属する各種ロール類、部材の配設状態の模式図である。

【符号の説明】

- 1 熔融亜鉛浴
- 2 シンクロール
- 3 サポートロール
- 4 めっき用鋼板
- 5 ガイドロール
- 6 噴射ノズル

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 2 3 C 24/04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7217-4K